

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. April 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/035183 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01D 69/10, B05B 13/06, B29C 65/02 (74) Anwalt: BUBLAK, Wolfgang; Bardehle Pagenberg Dost Altenburg Geissler, Galileiplatz 1, 81679 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011586 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
20. Oktober 2003 (20.10.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 48 750.2 18. Oktober 2002 (18.10.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): SULZER CHEMTECH GMBH [DE/DE]; Usinger Strasse 114, 61239 Ober-Mörlen-Ziegenberg (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BRÜSCHKE, Hartmut, Ernst, Arthur [DE/DE]; Kurpfalzstrasse 64, 69226 Nussloch (DE). SCHÄFER, Wolfgang [DE/DE]; Brühfeld 69, 66424 Homburg (DE). WYNN, Nicholas, Patrick [FR/FR]; Rue d'Or 3, F-57200 Sarreguemines (FR). MARGGRAFF, Frank-Klaus [DE/DE]; Ehrlichstrasse 9, 66424 Homburg (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF TUBULAR MEMBRANES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON TUBULAREN MEMBRANEN

(57) Abstract: Disclosed is a method for continuously producing tubular composite or compound membranes comprising a porous substructure (support layer) which essentially provides the membrane with mechanical resistance, and a layer that is applied thereupon, is made of a material having a different chemical property, and substantially provides the membrane with separating properties (separation layer). According to the inventive method, a corresponding flat composite membrane is shaped into a tube in the longitudinal direction or in a spiraling manner, the separation layer facing inward, whereupon said tube is welded or bonded edge to edge or in an overlapping manner, a strip of a solidifying sealing material is applied to the edge seam or the interior overlapping area from inside, and the sealing material is solidified.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von tubularen Komposit- oder Verbundmembranen mit einer porösen Unterstruktur (Stützschrift), die im wesentlichen die mechanische Beständigkeit der Membran bedingt, und einer hierauf befindlichen Schicht aus einem Material unterschiedlicher chemischer Beschaffenheit, die im wesentlichen die Trenneigenschaften der Membran bedingt (Trennschicht), wobei man eine entsprechende Komposit-Flachmembran in Längsrichtung oder spiralig, mit der Trennschicht nach innen gewandt, zu einem Schlauch umformt und diesen auf Stoss oder überlappend verschweisst oder verklebt, dann von innen auf die Stossnaht bzw. den inneren Überlappungsbereich einen Streifen eines verfestigbaren Dichtungsmaterials aufbringt und schliesslich das Dichtungsmaterial verfestigt.

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von tubularen Membranen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von
5 schlauch- oder rohrförmigen Komposit- oder Verbundmembranen, nachfolgend
als Schlauchmembranen bezeichnet.

In den Membrantrennanlagen werden die Schlauchmembranen in zweckmäßiger
Anordnung zu Modulen zusammengefasst. Allgemein bekannte Formen dieser
10 Module sind der Hohlfasermodule, der Kapillarmodule und der Tubularmodule. Die
Durchmesser der einzelnen Membranschläuche sind unterschiedlich. Sie liegen
beim Hohlfasermodule im Bereich von 30 bis 100 μm , beim Kapillarmodule im
Bereich von 0,2 bis 3 mm und beim Tubularmodule im Bereich von 4-50 mm. Der
transmembrane Fluss ist bei Hohlfasern von außen nach innen gerichtet, in Ka-
15 pillarmembranen kann er sowohl von innen nach außen als auch von außen nach
innen erfolgen, und bei Tubularmembranen ist er im allgemeinen von innen nach
außen gerichtet.

Diskontinuierlich lassen sich Tubularmembranen nach dem Kegelziehverfahren
20 fertigen. Dabei wird in ein absenkbares Rohr ein Kegel gegeben, über dem sich
die Gießlösung befindet. Während des Absenkens tritt die Gießlösung durch den
Ringspalt und formt auf dem Rohr einen Film der nach den üblichen Membran-
bildungsschritten verfestigt wird. Die fertige Membran wird dem Rohr entnom-
men und durch Umwickeln mit geeigneten (porösen) Drainagematerialien ge-
25 stützt. Praktikabler ist das Aufbringen der Gießlösung auf dem fertigen Drainage-
und Stützrohr. Hierbei wird entweder das Rohr kurze Zeit mit der Polymerlösung
gefüllt und dann wieder entleert (die anhaftende Schicht bildet die spätere Mem-
bran), oder die Gießlösung wird aus dem Rohr von einer Gasblase verdrängt (hy

drocasting). Die Stützrohre müssen die notwendigen Folgeschritte ohne Änderung überstehen.

5 Zur kontinuierlichen Herstellung von Tubularmembranen mit innen liegender aktiver Schicht wird die Gießlösung aus einer Ringdüse auf einen Träger aufgebracht. Dieser kann gemäß US-PS 3 601 159 aus einzelnen Lagen durch Wickeln um einen Dorn hergestellt werden. Am Ende des Dorns befindet sich die Düse. Eine andere Möglichkeit besteht im Umformen des Trägerbandes zu einem Schlauch, dessen Überlappungsstelle anschließend verschweißt oder verklebt
10 wird.

Kapillarmembranen werden auch mit einer Doppelringdüse hergestellt, bei der durch die innere Düse das Fällmittel zugegeben wird. Die Kapillaren werden in einem Druckbehälter an den Enden verklebt. Wesentlich ist dabei die Ausbildung
15 einer riss- und spannungsfreien Dichtung; außerdem dürfen die Öffnungen der Kapillaren beim bündigen Abtrennen nicht verkleben. Die Herstellung von Hohlfasern ähnelt dem Spinnen textiler Hohlfasern. Sie lassen sich durch Naßspinnen, Trockenspinnen und Schmelzspinnen formen. Das Zentrum der Spinnndüsen bilden Hohlspindeln, durch die Inertgas in die Faser eingedüst wird, um ihr Kollabieren zu vermeiden. Während oder nach dem Spinnvorgang werden die Fasern ggf.
20 bis zum gewünschten Durchmesser gereckt. Sehr feine Hohlfasern werden von außen angeströmt, bei Typen mit größeren Durchmessern fließt die Rohlösung auch durch die Hohlfasern. Dementsprechend tragen die Hohlfasern die asymmetrische Schicht außen oder innen.

25

Je nach den Bedingungen der Herstellung ist die für den späteren Trennvorgang maßgebliche aktive Schicht der Schlauchmembranen durchgehend porös mit symmetrischer oder asymmetrischer Porenstruktur. In besonderen Fällen kann auf einer asymmetrischen Porenstruktur auch eine dichte, im wesentlichen porenfreie
30 Struktur ausgebildet sein.

Gemeinsam ist den vorgenannten Membranen, dass sie, abgesehen von einer ggf. vorhandenen zusätzlichen Trägerschicht, aus nur einem einheitlichen Stoff, z.B. anorganisches Material oder Polymermaterial, bestehen; sie werden daher auch als integrale Membranen bezeichnet. Auf diese Trägerschicht, bei der es sich z.B. um ein Vlies oder ein Gewebe handelt, ist die integrale Membran aufgebracht, wobei die Trägerschicht eine weitere Verbesserung der mechanischen Festigkeit und eine bessere Handhabbarkeit der Membran bedingen soll. Die Trägerschicht weist relativ große Öffnungen auf, die einen ungehinderten Fluss ermöglichen. Ebenso wie die anderen Schichten der Membran ist die Trägerschicht vorzugsweise temperatur- und chemikalienbeständig.

Die Herstellung von Tubularmembranen mit einer integralen Membran, die sich auf einer Trägerschicht befindet, kann so erfolgen, dass aus schmalen Streifen der Trägerschicht durch spiralförmiges Wickeln um einen Dorn ein Schlauch geformt wird, worauf die Stoß- oder Überlappungskanten des Schlauches mittels Hitze oder Ultraschall verschweißt werden. In einem nachfolgenden Arbeitsgang werden die Trägerschläuche z.B. mit einer Polymerlösung beschichtet. Die Aufbringung der Polymerlösung erfolgt hierbei vorzugsweise auf der Innenseite der Schläuche, da diese bei einem von außen angelegten Druck leicht kollabieren. Hierzu befindet sich am Ende des Wickeldorns eine Öffnung, aus der die Polymerlösung auf die Innenseite des Schlauches aufgetragen wird. Durch Eintauchen in ein Fällbad erfolgt dann die Ausbildung der Membranschicht. Zunächst wird also aus der Trägerschicht der Schlauch geformt, der anschließend flächendeckend von innen beschichtet wird. Durch unvollkommene Verschweißung des Trägerschlauches entstandene Fehlstellen sollen durch die Polymerbeschichtung überdeckt und abgedichtet werden.

Nach dem beschriebenen kontinuierlichen Verfahren können nur einschichtige bzw. integrale Tubularmembranen hergestellt werden, da nach erfolgter Beschichtung der Trägerschicht mit der Polymerlösung und Ausbildung der Membranschicht eine weitere Beschichtung nur noch diskontinuierlich an einzelnen

Schlauchstücken erfolgen kann, was technisch nachteilig und außerdem unwirtschaftlich ist. Die beschriebenen integralen Tubularmembranen werden vor allem für die Verfahren der Mikro-, Ultra- und Nanofiltration verwendet.

- 5 Für die Verfahren der Umgekehrten Osmose, Pervaporation bzw. Dampfpermeation und Gastrennung werden bevorzugt mehrschichtige Membranen eingesetzt, die aus mindestens zwei Schichten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung bestehen. Eine ggf. vorhandene zusätzliche Trägerschicht bleibt hierbei außer Betracht. Im allgemeinen besitzen derartige Komposit- oder Verbundmembranen eine poröse Unterschicht, die im wesentlichen die mechanische Beständigkeit der Membran bedingt (Stützschrift), und eine hierauf befindliche Schicht aus einem Material unterschiedlicher chemischer Beschaffenheit, die im wesentlichen die Trenneigenschaften der Membran bestimmt (Trennschrift) und bei der es sich entweder um eine mikroporöse oder um eine dichte, porenfreie Schicht handelt.
- 10 Bei der Verwendung zur Umgekehrten Osmose handelt es sich bei der Trennschrift im allgemeinen um eine mikroporöse Schicht, wobei die Porengröße im Bereich von 10-1000 Å liegt. Bei der Verwendung zur Pervaporation bzw. Dampfpermeation sowie zur Gastrennung weist die Trennschrift zwar noch eine gewissen Anzahl von Poren im Bereich von etwa 10 Å oder darunter auf, sie wird aber gleichwohl als dichte oder porenfreie Schicht bezeichnet. Technologisch erfolgt die Abgrenzung der dichten oder porenfreien Trennschrift von den mikroporösen Trennschriften dadurch, dass erstere nach dem Lösungsdiffusionsprinzip trennen. Beispiele für geeignete dichte Trennschriften sind in der EP-B-0 096 339 beschrieben, z.B. solche aus Polyvinylalkohol oder Polyvinylalkohol-
- 25 Copolymeren. Hierbei wird mittels einer wässrigen Lösung des Polymere, die zusätzlich ein Vernetzungsmittel für Polyvinylalkohol enthält, eine dünne Schicht auf der Stützschrift hergestellt, die einer Trocknung/Wärmebehandlung unter Vernetzung des Polyvinylalkohols unterworfen wird. Weitere geeignete Kompositmembranen aus anderen Polymeren zur Anwendung in den genannten Verfahren sind dem Fachmann bekannt.
- 30

Im Prinzip lassen sich auch aus Komposit-Flachmembranen in der beschriebenen Weise Tubularmembranen herstellen. Die Schweiß- oder Klebenähte der so hergestellten Tubularmembranen weisen jedoch Undichtigkeiten bzw. Fehlstellen auf, da es nicht möglich ist, die mindestens zwei Schichten aus unterschiedlichen
5 Materialien (Trennschicht, Stützschrift und ggf. Trägerschicht) gleichmäßig und dicht zu verschweißen. Hieraus ergibt sich unmittelbar die Aufgabe der Erfindung.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung
10 von tubularen Komposit- oder Verbundmembranen mit einer porösen Unterstruktur (Stützschrift), die im wesentlichen die mechanische Beständigkeit der Membran bedingt, und einer hierauf befindlichen Schicht aus einem Material unterschiedlicher chemischer Beschaffenheit, die im wesentlichen die Trenneigenschaften der Membran bedingt (Trennschicht), das dadurch gekennzeichnet ist,
15 dass man eine entsprechende Flachmembran in Längsrichtung oder spiralig, mit der Trennschicht nach innen gewandt, zu einem Schlauch umformt und diesen auf Stoß oder überlappend verschweißt oder verklebt, dann von innen auf die Stoßnaht bzw. den inneren Überlappungsbereich einen Streifen eines verfestigbaren Dichtungsmaterials aufbringt und schließlich das Dichtungsmaterial verfestigt.

20

Stützschrift und Trennschicht bestehen aus Material unterschiedlicher chemischer Beschaffenheit. Derartige Kompositmembranen, die als Flachmembranen zur Trennung von durch Destillation schwer zu trennenden Flüssigkeitsgemischen nach dem Verfahren der Pervaporation bzw. Dampfpermeation oder zur Gastrennung Verwendung finden, sind z.B. aus der EP-B- 0 096 339 bekannt. Vorzugsweise werden als Ausgangsmaterial für die Durchführung des Verfahrens der Erfindung Komposit-Flachmembranen eingesetzt, die zusätzlich eine Trägerschicht aus Vlies oder Gewebe aufweisen.

25

Die Tubularmembranen besitzen Durchmesser im Bereich von 4-50 mm und vorzugsweise 8-30 mm, wobei sich für die Praxis Durchmesser von 12-25 mm als vorteilhaft erwiesen haben.

- 5 Die Umformung der Flachmembran zur Tubularmembran erfolgt vorzugsweise durch spiraliges Wickeln über einen Dom oder ein Rohr, wobei die Wicklung überlappend oder auf Stoß erfolgen kann. Hierbei ist die Anordnung so, dass in der fertigen Tubularmembran die Trennschicht innen liegt. Im Fall der bevorzugten Ausführungsform mit Trägerschicht ist dann die Reihenfolge der Schichten in
- 10 der fertigen Tubularmembran von innen nach außen: Trennschicht-Stützschicht-Trägerschicht. Die Verschweißung erfolgt z.B. durch Ultraschall oder Wärme. Hierbei wird bei einer Arbeitsweise auf Stoß ein Streifen eines Materials, das sich mit dem Material des kontaktierten Membranmaterials gut verschweißen oder verkleben lässt, über die Stoßnaht gelegt und an beiden Rändern mit dem kontak-
- 15 tierten Membranmaterial verschweißt oder verklebt. Bei der bevorzugten Ausführungsform mit einer Trägerschicht, z.B. aus Gewebe oder Vlies, besteht dieser Materialstreifen vorzugsweise aus dem gleichen Stoff wie die Trägerschicht. Es ist dabei unerheblich, ob sich dadurch die anderen Schichten der Membran gut und dicht verschweißen oder verkleben lassen, da eventuelle Fehlstellen durch die
- 20 nachfolgende Aufbringung und Verfestigung des Dichtungsmaterials behoben werden. Die Breite des Materialstreifens wird hierbei so gewählt, dass eine permanente Fixierung der Stoßnaht gewährleistet ist, also z.B. 2-10 mm, z.B. 2-4 mm.
- 25 Anschließend wird von innen auf die Stoßnaht bzw. den inneren Überlappungsbereich ein Streifen eines verfestigbaren Dichtungsmaterials aufgebracht mit nachfolgender Verfestigung des Dichtungsmaterials. Das Dichtungsmaterial, vorzugsweise ein Polymeres, wird so ausgewählt, dass es gut auf der Trennschicht haftet und eine vergleichbar gute chemische und thermische Beständigkeit aufweist.
- 30 Vorzugsweise wird als Dichtungsmaterial deshalb das gleiche Polymere verwendet aus dem auch die Trennschicht der Membran besteht. Diese Polymerbe-

schichtung kann dann in gleicher Weise nachbehandelt bzw. vernetzt werden wie die Trennschicht bei der Herstellung der Ausgangs-Flachmembran. Beispiele für geeignete Polymere sind Polyvinylalkohol, gelöst in Wasser, für Polyvinylalkohol-Trennschichten; Polyurethan, gelöst in Ketonen oder Estern, oder Polyurethan-Prepolymere, für Polyurethan-Trennschichten; sowie Silikone, gelöst in Ketonen, für Silikon-Trennschichten.

Die Aufbringung des Dichtungsmaterials von innen auf die Stoßnaht bzw. auf den inneren Überlappungsbereich erfolgt z.B. über eine Düse mit entsprechender Vor-
schubsteuerung der Tubularmembran. Hierbei wird der Materialauftrag des Dichtungsmaterials so gesteuert, dass von innen die Stoßnaht bzw. der innere Überlappungsbereich abgedeckt ist und abgedichtet wird, z.B. in einer Breite von 1 oder 2 mm oder auch breiter. Vorzugsweise befindet sich die Düse zur Aufbringung des Dichtungsmaterials an dem Dorn, über den die Tubularmembran ge-
formt und verschweißt bzw. verklebt wird, so dass die Bildung der Tubularmembran, das Verschweißen bzw. Verkleben, sowie das Aufbringen des Dichtungsmaterials auf die Stoßnaht bzw. die innere Überlappung in einem Arbeitsgang erfolgen können.

Zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit kann die Tubularmembran, zusätzlich zur Trägerschicht, in an sich bekannter Weise, mit weiteren porösen Drainageschichten versehen werden.

Nach dem Verfahren der Erfindung lassen sich aus Komposit-Flachmembranen Tubularmembranen herstellen, die die Selektivität der entsprechenden Flachmembranen erreichen und defektfrei sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von tubularen Komposit- oder Verbundmembranen mit einer porösen Unterstruktur (Stützschrift), die im wesentlichen die mechanische Beständigkeit der Membran bedingt, und einer hierauf befindlichen Schicht aus einem Material unterschiedlicher chemischer Beschaffenheit, die im wesentlichen die Trenneigenschaften der Membran bedingt (Trennschicht), dadurch gekennzeichnet, dass man eine entsprechende Komposit-Flachmembran in Längsrichtung oder spiralig, mit der Trennschicht nach innen gewandt, zu einem Schlauch umformt und diesen auf Stoß oder überlappend verschweißt oder verklebt, dann von innen auf die Stoßnaht bzw. den inneren Überlappungsbereich einen Streifen eines verfestigbaren Dichtungsmaterials aufbringt und schließlich das Dichtungsmaterial verfestigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man von einer Kompositmembran ausgeht, die zusätzlich eine Trägerschicht aus einem Vlies oder Gewebe aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umformung der Komposit-Flachmembran zur Schlauchmembran durch spiralförmiges Wickeln eines Flachmembranbandes um einen Dorn oder ein Rohr durchführt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man als Dichtungsmaterial das gleiche Polymere verwendet, aus dem die Trennschicht der Membran besteht.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man das Dichtungsmaterial mittels einer Düse aufbringt.

6. Verfahren nach Anspruch 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass man mit einer Düse arbeitet, die sich an dem Dorn befindet, über den die Umformung der Flachmembran zum Schlauch stattfindet, und die Umformung, das Verschweißen bzw. Verkleben, sowie das Aufbringen des Dichtungsmaterials auf die Stoßnaht bzw. die innere Überlappung in einem Arbeitsgang durchführt.
- 5
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Tubularmembran zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit, zusätzlich zur Trägerschicht, mit weiteren porösen Drainageschichten versieht.
- 10